

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-098333

(43)Date of publication of application : 11.06.1983

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
H01L 21/02
H01L 29/06
H01L 29/48
H01L 29/91

(21)Application number : 56-196914

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.1981

(72)Inventor : UKAJI TAKASHI
ARAI KOZO
MATSUMURA YOSHIO

(54) MODIFICATION OF SURFACE OF POLYACETYLENE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a new surface with an extremely excellent bondability, by putting an adhesive tape on or sticking a substrate with an adhesive on the surface of a polyacetylene film and then removing the tape or the substrate from the surface.

CONSTITUTION: Either an adhesive tape is put on the surface of a polyacetylene film in vacuum or a stream of an inert gas, or a substrate is stuck on the surface in a stream of an inert gas with an adhesive, which is then allowed to cure. Then the adhesive tape or the substrate is slowly removed from the surface of the polyacetylene film to cause the surface layer of the film to be peeled in layers, with the result that the surface of the film is modified. Bond formed to the resulting surface is exceedingly great as compared with one formed directly to the non-treated surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—98333

⑪ Int. Cl.³
C 08 J 7/00
H 01 L 21/02
29/06
29/48
29/91

識別記号

庁内整理番号
7415—4F
6679—5F
7514—5F
7638—5F
7638—5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ポリアセチレンフィルムの表面改質方法

⑮ 特 願 昭56—196914

⑯ 出 願 昭56(1981)12月9日

⑰ 発 明 者 宇加地孝志
東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑱ 発 明 者 新井洸三
東京都中央区築地二丁目11番24

号日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 松村喜雄
東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑳ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24
号

㉑ 代 理 人 弁理士 大井正彦

明 細 書

1. 発明の名称 ポリアセチレンフィルムの表面
改質方法

2. 特許請求の範囲

1) ポリアセチレンフィルムの表面に、粘着テープを貼付したまたは支持体を接着剤を用いて接着し、該粘着テープまたは該支持体を前記ポリアセチレンフィルムから剥離させることにより、前記ポリアセチレンフィルムの表面層を層状に剥離せしめることを特徴とするポリアセチレンフィルムの表面改質方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリアセチレンフィルムの表面改質方法に関するものである。

ポリアセチレンは、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の電気伝導度を有する高分子半導体であり、最近においては、不純物をドーピングすることによりポリアセチレンの電気伝導度を大幅に増加させ且つn型、p型等の導電型を制御する方法 (例えば Journal of American Chemical Society 第100

巻第1013頁(1978))が開発されている。そしてポリアセチレンをフィルム状に重合する方法 (特開昭45-34406号)が知られていることもあつて、最近においては、ポリアセチレンのフィルムを用いて半導体素子を構成することの研究がなされており、例えばドーブしたポリアセチレンフィルムの表面に適当な仕事関数を有する金属層を設けて接合を形成することによりショットキー接合素子を得ること (Japan Journal of Applied Physics 第20巻第127頁(1981))、n型のポリアセチレンフィルムにp型のポリアセチレンフィルムを積層せしめてp-n接合素子を得ること (Appl. Phys. Lett. 第33巻第18頁(1978))、及びp型のポリアセチレンフィルムとn型のシリコンとによりヘテロp-n接合素子を得ること (昭和55年電子通信学会光電波部門全国大会講演要旨集384ページ)などが報告されている。

このようなショットキー接合素子、p-n接合素子、ヘテロ接合素子等はいずれも夢流作用を有

し、光-電気エネルギー変換素子としての機能を有するものである。

ポリアセチレンフィルムの表面に以上の如き種々の接合を形成して光-電気エネルギー変換素子として利用することは、従来から知られている無機半導体により構成された同様の素子に比べて、比較的安価にかつ容易に作製することができ、特に大面積のポリアセチレンフィルムを容易に合成あるいは入手することができることから、素子の面積を大きくすることが容易であり、例えば太陽電池として利用する場合に極めて有利である。

しかしながら、ポリアセチレンフィルムを構成要素とする前述の如き種々の接合素子は、必ずしも良好な接合特性を有するものではない。すなわち、ショットキー接合素子の場合を例にとつてみると、その接合の良否を示すクオリティファクターの値は $\alpha = 2.1$ であつて理想的なものにおける $\alpha = 1.0$ に比べてかなり低い特性値を示すことが報告されている（電気通信学会誌論文A第101巻第104頁（1981））。

することなく表面状態が改質されたポリアセチレンフィルムが得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、半導体素子を構成せしめたときに良好な特性が得られるよう、ポリアセチレンフィルムの表面状態を改質する方法を提供するものであつて、その特徴とするところは、ポリアセチレンフィルムの表面に、粘着テープを貼付したまたは支持体を接着剤を用いて接着し、該粘着テープまたは該支持体を前記ポリアセチレンフィルムから剥離させることにより、前記ポリアセチレンフィルムの表面層を層状に剥離せしめる点にある。

以下本発明方法について具体的に説明する。

本発明においては、その表面状態を改質すべきポリアセチレンフィルムの当該表面に、窒素或いはアルゴン等の不活性ガス気流下若しくは 10^{-4} Torr 以下の真空中において粘着テープを貼付し、または同様の不活性ガス気流下に支持体を接着剤により接着してその接着剤を硬化させた後、前記粘着テープまたは前記支持体を徐々にポリアセチ

レンフィルムによる半導体素子においても、その接合特性を向上させることは、当該素子を例えば光-電気エネルギー変換素子として用いた場合に大きなエネルギー変換効率を得られることとなるので、強く望まれていることである。そして上記の接合特性の良否は、表面状態に関係することが推定されているが、明確な因果関係は従来何も知られていない。

一般にシリコン等の無機半導体結晶により上述の如き接合を形成せしめる場合において、その結晶の表面状態を改善するためには、通常化学的エッチング処理が行なわれるが、このエッチング処理に用いられるエッチング液は主としてフッ酸等の強酸から成るものであり、この方法をポリアセチレンフィルムに応用した場合には当該ポリアセチレンが強酸によつてドーブされるようになり、その良好な特性が犠牲にされるので好ましくない。

本発明者らは以上の様な問題点を解決すべく鋭意研究した結果、ポリアセチレンフィルムの表面を層状に剥離することによつて他の特性を犠牲に

レンフィルムの表面から剥離せしめることによつて当該ポリアセチレンフィルムの表面層を層状に剥離せしめ、以つて当該表面を改質する。

以上の本発明方法が適用されるポリアセチレンフィルムは、一般的にアセチレンをチーグラ触媒などを用いて重合せしめて得られる、フィルム状の形態を有するものである。ポリアセチレンはその重合時の重合温度によつて、2重結合の立体配位の異なるシス体及びトランス体の割合が異なるものとなり、低温で重合させたもの即シス体含有量が多くなるが、本発明方法は、シス体含有量などの立体配位の状態に無関係にすべてのポリアセチレンフィルムに適用することができる。また既にドーブ処理が施されていて n 型若しくは p 型等特定の導電型を有するポリアセチレンフィルムに対しても何ら支障なく適用することができる。

本発明方法において、粘着テープを使用する場合の粘着テープとしては、当該粘着テープの基材と粘着層間及び粘着層とポリアセチレンフィルム間を剥離せしめるのに必要な強度が、当該ポリア

セチレンフィルムの組織における衝撃破壊強度より大きいものであればよい。この粘着テープのポリアセチレンフィルムからの剥離作業は、既述のように 10^{-4} Torr 以下の真空中において行なわれる場合があるので、揮発性成分含有量の少ない粘着層を有する粘着テープを使用することが好ましい。このような好ましい粘着テープとしては、例えば市販の「スコッチメンディングテープ」(登録商標、住友スリーエム社製)を挙げることができる。

本発明方法において、接着剤により支持体を接着する場合に使用する接着剤としては、ポリアセチレンフィルムに対する接着力が、当該ポリアセチレンフィルムの組織における衝撃破壊力より大きいものであればよいが、更に揮発性成分の含有量の少ないものが好ましい。また、ポリアセチレンフィルムの組織は微細なフィブリルの集合体より成り、全体としては多孔性のフィルムであるので、硬化前の粘度が低い接着剤はポリアセチレンフィルムの組織内部に浸透した後硬化すること

となり、表面層を層状に剥離することを確実に行なうことができない場合がある。このため、本発明に用いる接着剤は、粘度が高く事実上ポリアセチレンフィルムに対して不浸透性のものであることが好ましい。このような接着剤としては、例えば市販の「セメダインハイスーパー」(登録商標、セメダイン社製)を好適なものとして挙げることができる。また支持体としては、一般的に金属片、プラスチック片、布片など上述の接着剤により強固に接着され得るものであつてしかもポリアセチレンフィルムの組織における衝撃破壊力より強い破壊強度を有する材質より成るものであればよく、好適に用いることのできるものとしては、例えばポリエステルフィルム片を挙げることができる。

本発明方法は以上の通りであつて次のような効果が得られる。即ち本発明によれば、ポリアセチレンフィルムの表面層が層状に剥離されて新しい表面が形成され、表面上に接合を形成すると、その接合の接合特性は、後述する実施例の説明から

も明かなように、従来のポリアセチレンフィルムの表面上に直接形成した接合の接合特性に比べて遙かに良好なものとなる。

更に本発明方法によつて改質されたポリアセチレンフィルムの表面上に形成した接合の接合抵抗は、改質を行なわないものに比べて約 $1/10$ 程度と小さい値を有するものとなる。このような効果が得られる理由は、改質前のポリアセチレンフィルムの表面状態が第1図に示すように組織が緻密ないわば平滑面状態であるのに対し、本発明方法によつて改質したポリアセチレンフィルムの表面状態は、第2図に示すように、微小なフィブリル構造がケバ立つた構造の、いわば粗面状態であり、当該ポリアセチレンフィルムと接合を形成する半導体物質との実効の接合面積が、改質を行なっていない場合に比べて極めて大きくなり、この結果見掛け上の接合抵抗が小さくなるものと推定される。

このように接合抵抗が減少することにより、当該接合素子を例えば光-電気エネルギー変換素子として用いる場合には、当該素子はその内部での

抵抗による電流損失が小さいものとなり、この結果、大きなエネルギー変換効率を有するものとなる。

以上の如き本発明方法は、ポリアセチレンフィルムの同一の表面に対して任意の回数に亘つて繰り返して適用することができ、これによつてその改質の程度を制御することも可能である。

以上に加え、本発明によるポリアセチレンフィルムの表面改質方法は、特定の設備を必要とすることなく短時間のうちに極めて容易に且つ確実に行なうことができ、工業的にも極めて有利である。

以下本発明の実施例について説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚実施例において使用したポリアセチレンフィルムは次のようにして調製されたものである。

ポリアセチレンフィルムの調製

窒素雰囲気下で容量500mlのガラス容器内のトルエン30ml中に1.7mlのチタニウムテトラブトキサイドを加えて溶解し、これに2.7mlのトリエチルアルミニウムを攪拌しながら加えて反応させ、

この容器を重合装置にとりつけて内部の触媒溶液を液体窒素で凝固させた上で真空ポンプで容器中の窒素を抜きとつた。その後触媒溶液を室温にもどして溶解していた窒素を気化させ、再び液体窒素で凝固させ脱気した。次いでこの容器をドライアイス-メタノール混合物の温度に保ち、静止したままでガス源に保存しておいた精製アセチレンを大気圧以下でこの容器内に導入した。

直ちに溶液表面で重合が起り、フィルム状ポリアセチレンが生成した。アセチレン導入後30分間を経過したときに容器を重合装置からはずして窒素を導入した。そして窒素雰囲気下で触媒溶液を注射器で除いた後、続けて、乾燥及び脱気処理したトルエンでフィルム状ポリアセチレンを十分洗浄し、以つてポリアセチレンフィルムを得た。

このポリアセチレンフィルムは、その電気伝導度が $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、シス体含有量はその赤外線吸収スペクトルによる測定で85%のものであつた。そしてこれを真空中で2時間温度180℃に加熱することによつてトランス体含有量95%のポ

リアセチレンフィルムが得られ、その電気伝導度は $10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、厚さは約120 μm であつた。
実施例1

トランス体熱異性化後のポリアセチレンフィルムから、窒素ガス気流下で2 cm 四方のポリアセチレンフィルム片を試料として切り出し、窒素ガス気流下において、この試料の表面の一端部分を除いた部分に粘着テープ「スコッチメンディングテープ」（登録商標、住友スリーエム社製）を貼付して1 kg/cm^2 の圧力で接合押圧した後、その一端から徐々に粘着テープを剥離した。表面層が剥離された試料面は黒ずんだ褐色を示し、表面層が剥離されない場合の金属光沢とは明瞭に判別することができた。

このように本発明方法によつて表面改質がなされた試料を窒素ガス気流下において真空蒸着用ベルジャー内に移し、直ちに排気を開始して約30分間で 10^{-6} Torrの真空度とし、この状態で、黒ずんだ褐色を示す改質された表面部分領域内にアルミニウムを直径10 mm の円形に蒸着して厚さ約

500 \AA のアルミニウム蒸着層を形成した。次にこのベルジャー内で試料を反転せしめ、試料の裏面における前記アルミニウム蒸着層の位置する領域に金を直径10 mm の円形に蒸着して厚さ約500 \AA の金蒸着層を形成して素子を作製し、これを窒素ガス気流下において取り出し、金蒸着層面とアルミニウム蒸着層との間にバイアス電圧をアルミニウム蒸着層が負となるよう印加し、この時に流れる電流を測定して電圧電流特性を求めた。

得られた電圧電流特性は、接合における電圧電流特性を表わす式

$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{q}{nkT} V \right) - 1 \right\}$$

（但し、 I は電流、 V は電圧、 q は素電荷、 k はボルツマン定数、 T は温度（ケルビン）、 I_0 は飽和電流、 n はクオリティファクターである。）に良く一致しており、このことから、本発明方法によつて改質された試料表面とアルミニウム蒸着層の間にはショットキー型の接合が形成されたも

のと考えられる。更にこの電圧電流特性から素子のクオリティファクターを求め、更に接合抵抗の大きさを求めた。

このような操作を、ロットの異なる合計10個のポリアセチレンフィルムの試料について行なつたところ、何れの試料による素子においてもショットキー型の接合が形成されていることが確認された。

またこれら合計10回の測定から求められた素子のクオリティファクターは、平均 1.9 ± 0.3 と良好な値を示し、また接合抵抗の大きさは $1.5 \pm 0.2 \text{ k}\Omega$ であつた。

比較例1

本発明による表面改質を行なわない様には実施例1と全く同様にして合計10個の素子を作り、実施例1と同様の測定を行なつたところ、ショットキー接合型の接合特性を示したものは7個に留まり、他の2個はオーム性の電圧電流特性を示し、残りの1個は絶縁性であつた。そしてショットキー接合型の接合特性を示した7個の素子の特性が

ら求められたクオリティファクターは 3.8 ± 1.2 と不良であり、更に接合抵抗は $28 \pm 7 \text{ k}\Omega$ と大きいものであつた。

実施例 2

$10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の電気伝導度を有するポリアセチレンに対し、 $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{PdCl}_2$ をドーブ剤として特開昭56-11940号公報に記載された方法に従つてドーブを行ない、以つて $2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の電気伝導度を有するポリアセチレンフィルムを得た。このポリアセチレンフィルムを4cm四方に切り取つて試料とし、窒素ガス気流下でこの試料の表面にその一縁部分を除いて接着剤「セメダインハイスーパー」（登録商標、セメダイン社製）を均一に塗布し、この上に厚さ100 μm のポリエステルフィルムを密接せしめ1 kg/cm^2 の圧力で経過押圧して接着し、約60分間窒素ガス気流下に放置して接着剤を硬化せしめた後、雰囲気を 10^{-4} Torr の真空状態とした。この真空状態で試料からポリアセチレンフィルムを徐々にその一縁から引き剥し、実施例1と同様の改質されて

黒ずんだ表面部分を形成した。この表面部分の領域に実施例1と同様にして、アルミニウムを蒸着すると共に裏面に金を蒸着して素子を作製した。この素子の接合特性は、クオリティファクター2.0、接合抵抗は8.0 Ω であり、何れも良好なものであつた。

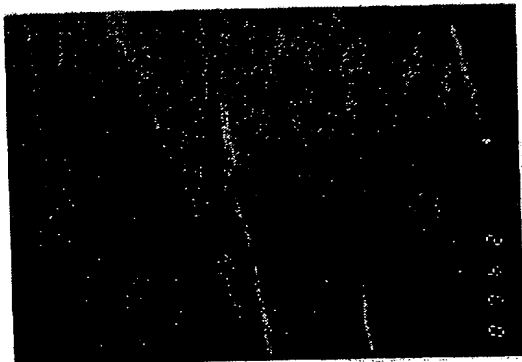
4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図はそれぞれポリアセチレンフィルムの一例について本発明方法によつて表面改質を行なう前及び改質を行なつた後の表面状態を走査型電子顕微鏡で撮影した写真である。

代理人 弁理士 大 井 正 彦



第 1 図



第 2 図

